

BEST AVAILABLE COPY

Rec'd PCT TO 20 AUG 2004

PCT/JP03/01877

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

10/505141
14.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 2月21日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-044877

[ST.10/C]:

[JP2002-044877]

出 願 人

Applicant(s):

東ソー株式会社

REC'D 09 MAY 2003

WIPO

PCT

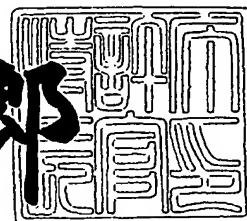
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月22日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3028837

【書類名】 特許願
 【整理番号】 PA211-0701
 【あて先】 特許庁長官
 【国際特許分類】 H01M 4/58
 C01G 45/02
 C01D 15/02
 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 山口県新南陽市政所 3 丁目 4 番 1 7 号

【氏名】 津久間 孝次

【発明者】

【住所又は居所】 山口県山口市下小鯖字山の神 8 8 7 - 3 7

【氏名】 国吉 実

【特許出願人】

【識別番号】 000003300

【氏名又は名称】 東ソー株式会社

【代表者】 土屋 隆

【電話番号】 (03)5427-5134

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003610

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】マンガン酸リチウムの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】二酸化マンガンの微粉末と炭酸リチウムの微粉末を分散したスラリーを噴霧乾燥し、得られた乾燥粒子を700～900℃の温度で焼成することを特徴とするマンガン酸リチウムの製造方法。

【請求項2】平均粒子径が1 μ m以下である二酸化マンガんと炭酸リチウムの混合微粉末を分散したスラリーを用いる請求項1に記載のマンガン酸リチウムの製造方法。

【請求項3】請求項2のマンガン酸リチウムの製造方法において、二酸化マンガんと炭酸リチウムに水を加えて粉碎混合することを特徴とするマンガン酸リチウムの製造方法。

【請求項4】請求項3のマンガン酸リチウムの製造方法において、マンガン、リチウム以外の元素の化合物を添加剤として加えることを特徴とするマンガン酸リチウムの製造方法。

【請求項5】請求項4のマンガン酸リチウムの製造方法において、マンガン、リチウム以外の元素が、Al, Co, Cr, Ni, Fe, Mg, B, P及びアルカリ金属から選ばれる1種以上の元素であることを特徴とするマンガン酸リチウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

リチウムイオン二次電池の正極材料であるマンガン酸リチウムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウムイオン二次電池の正極材料としてスピネル型結晶構造をもつマンガン酸リチウム粉末が開発されているが、特性として放電容量密度が大きく、充放電サイクル劣化が少ないことが要求されている。そのため粉末には、優れた組成均

一性と高い充填密度が求められ、各種の製造法が開発されている。例えば、電解二酸化マンガンと炭酸リチウムの混合物を焼成し、二酸化マンガン粒子の形骸を保ったままマンガン酸リチウムを形成する方法がよく知られているが、この方法では10～20 μ mの二酸化マンガン粒子と炭酸リチウムの固相反応であるため、リチウム拡散が遅く、分布も不均一となり易い。特開平10-297925等には硝酸マンガンの混合溶液を噴霧乾燥することで組成均一性を図る方法が開示されているが、ミクロな組成均一性は達成されるものの、充填密度の高い粉末とすることが難しい。また特開平10-172567には、二酸化マンガンと水酸化リチウム或いは硝酸リチウムの水溶液を混合したスラリーを噴霧乾燥し、焼成する方法が開示されている。この方法では、スラリー状態にある二酸化マンガンと水酸化リチウム或いは硝酸リチウムの水溶液とが固液分離しやすく、二酸化マンガン粒子の容器等への付着ロス等で全体組成が所定値からずれやすい課題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は組成均一性に優れ、充填密度も高く、また経済的にも安価なりチウムイオン二次電池正極材料用マンガン酸リチウムの製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明に係わるマンガン酸リチウムの製造方法は、二酸化マンガンの微粉末と炭酸リチウムの微粉末を分散したスラリーを噴霧乾燥し、得られた乾燥粒子を700～900℃の温度で焼成することを特徴とする。二酸化マンガンの粉末としては、電解二酸化マンガン、化学合成二酸化マンガン等が挙げられる。一般に入手できる二酸化マンガン粉末は粒子径3～100 μ m程度の範囲にあり、また、炭酸リチウム粉末は粒子径5～100 μ m程度の範囲にある。二酸化マンガンの粉末と炭酸リチウムの粉末を分散したスラリーを調製するには、水に両者の粉末を入れ、粉碎混合するのが適当である。粉碎方法としては、ボールミル、振動ミル等による湿式粉碎が適用できる。粉碎によって両粉末とも微細化され、その混

合粉末の平均粒子径を $1\ \mu\text{m}$ 以下にまで微細化することが好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 程度が最も好ましい。

【0005】

マンガン酸リチウムは二次電池正極材料としての性能を高める目的で、マンガン、リチウム以外の元素の化合物、例えばアルミニウム、クロム等の化合物を添加剤として加えることがしばしば行われているが、添加剤を粉末として加える場合はやはり微細な粒子からなるものがよく、二酸化マンガン、炭酸リチウムの粉碎混合時に同時に加え粉碎する方法を採ることが簡便である。また、添加剤が水溶性化合物である場合は、二酸化マンガンと炭酸リチウムの粒子が分散した水系溶媒に直接添加することが可能である。添加剤粉末の例として、Al、Cr、Co、Ni、Fe、Mg の各酸化物、または水酸化物等が、また水溶性化合物の添加剤の例として、ホウ酸、磷酸、水酸化アルカリ等が挙げられる。

【0006】

噴霧乾燥は溶媒の除去と造粒のため行われる。乾燥された造粒粒子は空洞のない球状のものがよく、その大きさは直径 $10\sim 50\ \mu\text{m}$ の範囲に調節することが好ましく、より好ましくは $10\sim 20\ \mu\text{m}$ の範囲である。造粒粒子は二酸化マンガンと炭酸リチウム両者の粒子から構成されるが、個々の造粒粒子における Li/Mn 比を一定に保つには、二酸化マンガン、炭酸リチウムとも微細にし、1 個の造粒粒子を構成する粒子数を増加する必要がある、両者とも平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0007】

リチウム源としては、水溶性の水酸化リチウム、或いは硝酸リチウムもあるが、本発明は水に不溶性の炭酸リチウムを微細な粉末として用いることに特徴がある。その理由は第一に、炭酸リチウムがリチウム化合物の中で最も安価であること、第二に、水溶性リチウム化合物が溶けた水と二酸化マンガン粒子を混合すると二酸化マンガン粒子がリチウムイオンを吸着する結果、沈降性となり、噴霧乾燥の際、固液分離しているスラリーを強制分散させて用いざるを得ず、また容器への二酸化マンガン粒子の付着などのため、思いの外 Li/Mn 比を均一にすることが難しいためである。

【0008】

乾燥粉末の焼成は700～900℃の温度で行われる。焼成により二酸化マンガと炭酸リチウムの反応が起こり、スピネル型マンガ酸リチウムが形成される。この際、二酸化マンガ粒子が形状を保つのに反し、炭酸リチウム粒子は分解するので、その部分は空隙となる。この空隙を小さくし、高い嵩密度の粉末粒子とするためには、炭酸リチウム粒子を出来るだけ微細にしておく必要があり、平均粒子径1 μm 以下が好ましい。焼成温度を700～900℃とする理由は、スピネル型マンガ酸リチウムの形成反応は600℃で十分行われるが、正極材料としては粒子成長を起こし、比表面積を1 m^2/g 以下に下げたものが好ましく、これを達成するには700℃以上の温度が必要であり、また900℃を超えるとスピネル型マンガ酸リチウムの分解が起こり易いため適当でないからである。

【0009】

【実施例】

以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0010】

実施例1

炭酸リチウム粉末（平均粒子径7 μm ）と電解二酸化マンガ粉末（平均粒子径3 μm ）及びホウ酸を組成 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ になるように秤量し、ジルコニア製ボールを入れたナイロン製ポットに移し、水を適量加えた後、ボールミルで48時間粉碎した。こうして得たスラリーにさらに水を加えて、固形分濃度15wt%になるように調整した。スラリーは2時間放置後でも固液分離を示さず、良好な分散状態を示した。噴霧乾燥装置によりスラリーから水を蒸発させ、球状の乾燥粒子を得た。噴霧乾燥は熱風入口温度250℃、出口温度140℃で行った。得られた粉末を850℃で10時間焼成し、スピネル型マンガ酸リチウムの粉末を得た。

【0011】

実施例2

実施例 1 で用いた炭酸リチウム、電解二酸化マンガン、ホウ酸の各粉末に水酸化アルミニウムを追加して、組成 $\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ となるように秤量し添加した以外は実施例 1 とまったく同様な方法によりスピネル型マンガン酸リチウムの粉末を得た。

【 0 0 1 2 】

実施例 3

実施例 1 で用いた炭酸リチウム、電解二酸化マンガン、ホウ酸の各粉末に酸化クロム Cr_2O_3 の粉末を追加して組成 $\text{Li}_{1.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ となるように秤量し添加した以外は実施例 1 とまったく同様な方法によりスピネル型マンガン酸リチウムの粉末を得た。

【 0 0 1 3 】

実施例 4

実施例 1 で用いた炭酸リチウム、電解二酸化マンガン、ホウ酸の各粉末に水酸化アルミニウムと弗化リチウムを追加して組成 $\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.01}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ となるように秤量し添加した以外は実施例 1 とまったく同様な方法によりスピネル型マンガン酸リチウムの粉末を得た。

【 0 0 1 4 】

実施例 5

実施例 1 ～ 4 で得られたスラリーの少量をメタノール中に入れ、超音波により分散し、粒子径分布をレーザー回折散乱法にて測定した。スラリーを構成する粉末の平均体積粒子径として表 1 の結果を得た。また、結果の一例として、実施例 1 における粒子径分布を図 1 に示す。次に、実施例 1 ～ 4 で得られたスピネル型マンガン酸リチウム粉末について、10 g をメスシリンダーに入れ、50 回振動前後の体積を測定し、粉末の嵩密度を求めた。また、平均粒子径を上述の測定法で求めた。結果を表 1 に併せて示す。さらに、実施例 1 ～ 4 で得られたスピネル型マンガン酸リチウム粉末の組織を走査型電子顕微鏡で観察した結果、どちらも 1 ～ 5 μm の八面体形状の結晶が集合して約 20 μm の球体を形成していた。

【 0 0 1 5 】

【表 1】

	スラリーを構成 する粉末の体積 平均粒子径(μm)	マンガン酸リチウム粉末の嵩 密度(g/cm^3)		マンガン酸リチ ウム粉末の平均 体積粒子径(μm)
		振動前	振動後	
実施例 1	0.7	1.1	1.7	18
実施例 2	0.5	1.2	1.7	20
実施例 3	0.6	1.1	1.6	19
実施例 4	0.7	1.3	1.8	20

実施例 6

実施例 1～4 で得られたスピネル型マンガン酸リチウム粉末それぞれと導電剤／結着剤（アセチレンブラック／テフロン（登録商標））を混合して正極物質とし、負極物質として金属リチウムを、電解液として LiPF_6 を溶解させたエチレンカーボネート／ジメチルカーボネート溶液を用いコインセル型電池を作成した。充放電試験は 60°C で電流密度 $0.4\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、電圧 $4.3\sim 3.0\text{ V}$ の範囲で行った。サイクル維持率を 10 回目と 50 回目の放電容量の差から求め、表 2 の結果を得た。

【0016】

【表 2】

	分析組成	初期放電容量 (mAh/g)	サイクル維持率 (%/cycle)
実施例 1	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$	104	99.94
実施例 2	$\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$	95	99.97
実施例 3	$\text{Li}_{1.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$	96	99.96
実施例 4	$\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.01}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$	100	99.97

実施例 7

実施例 1～4 のサンプルについて X 線回折測定を行った。実施例 1～4 のサン

プルでは、スピネル型マンガン酸リチウムに帰属されるピーク以外に何も観察されなかったが。

【0017】

【発明の効果】

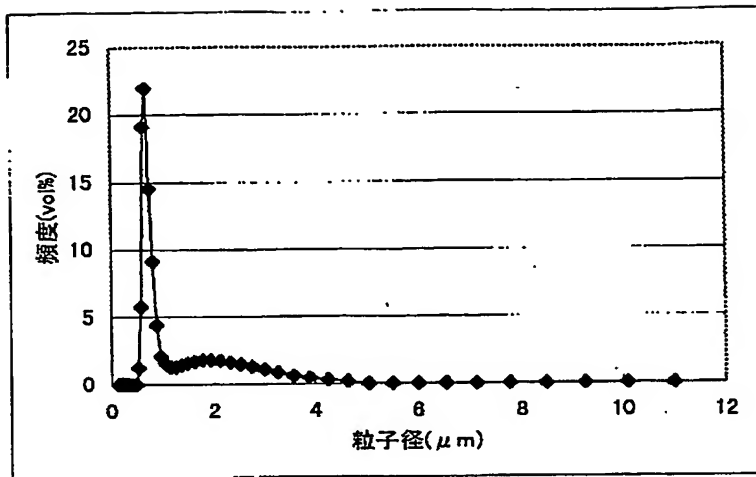
本発明により製造されるマンガン酸リチウムは、組成分布ムラが少なく、リチウムイオン二次電池の正極材料としたとき高い充放電サイクル維持率を示す。粉末嵩密度も高く、単位体積当たりの充放電容量を高く設定できる。また、製造方法としてはリチウム化合物中最も安価な炭酸リチウムを出発原料として用いるため、経済性のある工業プロセスとなり得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1における粒子径分布を示す。

【書類名】図面

【図1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】本発明は組成均一性に優れ、充填密度も高く、また経済的にも安価なりチウムイオン二次電池正極材料用マンガン酸リチウムの製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】二酸化マンガンの微粉末と炭酸リチウムの微粉末を分散したスラリーを噴霧乾燥し、得られた乾燥粒子を700～900℃の温度で焼成することを特徴とするマンガン酸リチウムの製造方法、及び、平均粒子径が1 μ m以下である二酸化マンガンと炭酸リチウムの混合微粉末を分散したスラリーを用いるマンガン酸リチウムの製造方法、並びに、二酸化マンガンと炭酸リチウムに水を加えて粉碎混合するマンガン酸リチウムの製造方法。

【選択図】図1

特 2002-044877

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-044877
受付番号	50200240003
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 3月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 2月21日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003300]

- | | |
|----------|------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年12月 2日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 山口県新南陽市開成町4560番地 |
| 氏 名 | 東ソー株式会社 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.